

10 / 529758

30 MAR 2005

PCT/JP03/E2261

日本国特許庁

25.09.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月30日

REC'D 13 NOV 2003

出願番号  
Application Number: 特願2002-285209

WIPO

PCT

[ST. 10/C]: [JP2002-285209]

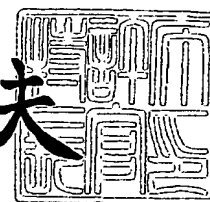
出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3089870

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36301

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 9/14

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 平田 滋己

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 櫻井 博志

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 佐脇 透

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

特願 2002-285209

2003.12.12

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭素繊維の製造方法、および炭素繊維

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、ピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1～50 重量部を混合した後、紡糸する事により炭素繊維前駆体 (B) を製造する工程

(2) 次いで、炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程

(3) 次いで、炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程

(4) 次いで、熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程

からなる炭素繊維の製造方法。

【請求項 2】 炭素繊維前駆体 (B) の繊維断面における炭素前駆体有機化合物 (A) の熱可塑性樹脂中への分散径が 0.01～50  $\mu\text{m}$  である事を特徴とする請求項 1 記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂の TGA 測定による 500℃での重量減少率が 90%以上であり、かつガラス転移点が 250℃以下である事を特徴とする請求項 1 または 2 に記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 4】 炭素前駆体有機化合物 (A) がメソフェースピッチ、ポリアクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 5】 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し炭素前駆体有機化合物 (A) 1～50 重量部を熔融混練し、その後熔融状態のままで配管内を送液し紡糸口金より熔融紡糸し炭素繊維前駆体 (B) を得ることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項 6】 炭素繊維前駆体 (B) を酸素および／または沃素ガスを含むガスと接触させる事により安定化された炭素繊維安定化前駆体 (C) を得る事を

特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の炭素繊維の製造方法。

【請求項7】 熱可塑性樹脂100重量部と、ピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物（A）1～50重量部との炭素繊維前駆体（B）に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化した後、熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することにより得られる繊維径0.001 $\mu$ m～5 $\mu$ mの炭素繊維。

【請求項8】 炭素前駆体有機化合物（A）がメソフェースピッチ、ポリアクリロニトリルのいずれかである事を特徴とする請求項7に記載の炭素繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性樹脂および炭素前駆体有機化合物より炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を得る方法、および熱可塑性樹脂および炭素前駆体有機化合物から得られる繊維径0.001 $\mu$ m～5 $\mu$ mの炭素繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】

炭素繊維は高強度、高弾性率、高導電性、軽量等の優れた特性を有していることから、高性能複合材料のフィラーとして使用されている。その用途としては従来の機械的強度向上を目的とした補強用フィラーに留まらず、炭素材料に備わった高導電性を生かし電磁波シールド材、静電防止材用の導電性樹脂フィラーとして、あるいは樹脂への静電塗料のためのフィラーとしての用途が期待されてきている。また炭素材料としての化学的安定性、熱的安定性と微細構造との特徴を生かし、フラットディスプレイ等の電界電子放出材料としての用途が期待されている。

【0003】

従来の炭素繊維はポリアクリロニトリル、ピッチ、セルロース等の繊維状の炭素前駆物質を1000℃以上の温度で熱処理し炭化することにより製造される。この方法により形成された炭素繊維は一般に繊維径5～20 $\mu$ mの連続した繊維

であり、それ以上繊維径の小さい炭素繊維の製造は実質上不可能である。

【0004】

また1980年後半より気相法での炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber; 以下VGCFと略す) の研究がなされ、現在工業的に製造されるに至っている。具体的な製造法としてはたとえばベンゼン等の有機化合物を原料とし、触媒としてフェロセン等の有機遷移金属化合物をキャリアーガスとともに高温の反応炉に導入し、基盤上に生成させる方法 (例えば、特許文献1参照)、浮遊状態でVGCFを生成させる方法 (例えば、特許文献2参照)、あるいは反応炉壁に成長させる方法 (例えば、特許文献3参照) 等が開示されている。VGCFは繊維径が細く連続していない事から従来の炭素繊維とは物理的に異なっており、数百nmの繊維径、数十 $\mu$ mの繊維長を有する。極細炭素繊維はより高い熱伝導性や電気伝導性を有しており腐蝕を受けにくい事から従来からの炭素繊維とは機能的にも異なっており、広範囲な用途において大きな将来性を期待されている。

【0005】

またフェノール樹脂とポリエチレンの複合繊維から極細炭素繊維を製造する方法が記載されている (例えば、特許文献4参照)。該方法では気相法と比べ比較的安価に極細炭素繊維を製造できる可能性があるものの、フェノール樹脂は湿式でかつ長時間の安定化が必要であり、また配向を形成しにくく、且つ難黒鉛化性化合物であるため得られる極細炭素繊維の強度、弾性率の発現は期待できない等の問題点があった。

【0006】

【特許文献1】

特開昭60-27700号公報 第2-3頁

【0007】

【特許文献2】

特開昭60-54998号公報 第1-2頁

【0008】

【特許文献3】

【0009】

【特許文献 4】

特開 2001-73226 号公報 第 3-4 頁

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を効率的に製造する方法、および該方法により得られる機械物性に優れる繊維径  $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$  の極細炭素繊維を提供する事にある。

【0011】

また本発明の別の目的は以下の説明より明らかとなろう。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は極細炭素繊維を製造する方法であって、

(1) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、ピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1~50 重量部を混合した後、紡糸する事により炭素繊維前駆体 (B) を製造する工程

(2) ついで炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程

(3) ついで炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程 (3)

(4) ついで熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程

からなる炭素繊維の製造方法、および熱可塑性樹脂 100 重量部とピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一種である炭素前駆体有機化合物 (A) 1~50 重量部との炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化した後、熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することにより得られる繊維径  $0.001\mu\text{m}$

m $\sim$ 5 $\mu$ mの炭素繊維を提供する事にある。

#### 【0013】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

##### (炭素繊維の製造方法)

本発明の第一の工程は熱可塑性樹脂100重量部に対し後述する炭素前駆体有機化合物(A)1 $\sim$ 50重量部を混合した後、紡糸する事により炭素繊維前駆体(B)を製造するものである。

#### 【0014】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は炭素前駆体有機化合物(A)と混練および紡糸可能であれば特に限定されないが、炭素繊維前駆体(B)の繊維断面での炭素前駆体有機化合物(A)の分散径が0.01 $\sim$ 50 $\mu$ mであることを達成する熱可塑性樹脂を使用する事が好ましい。

#### 【0015】

また本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、炭素繊維安定化前駆体(C)製造後容易に除去されうるという点から、TGA測定による500 $^{\circ}$ Cでの重量減少率が90%以上である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。

#### 【0016】

また本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、炭素繊維安定化前駆体(C)製造後容易に除去されうるという点から、また炭素前駆体有機化合物(A)と容易に溶融混練および溶融紡糸できうるという点からガラス転移点が250 $^{\circ}$ C以下である熱可塑性樹脂が好ましく使用される。また本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、酸素、沃素等のガス透過性が高く、有機溶剤への溶解性の比較的高い非晶性の熱可塑性樹脂である事が好ましい。ガス透過性は炭素繊維前駆体(B)中の炭素前駆体有機化合物(A)を安定化させるために重要なパラメーターであり、有機溶剤への溶解性は熱可塑性樹脂が容易に除去されうるという点から重要なパラメーターである。

#### 【0017】

本発明に用いられる熱可塑性樹脂として例えばポリエチレン、ポリプロピレン



のポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリ  
アクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート等が好ましく使用し  
うる。これらの中でも非結晶性で、ガス透過性が高く、容易に熱分解しうるポリ  
オレフィン系がより好ましく使用しうる。

#### 【0018】

本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物（A）は1000℃以上の高温下で  
黒鉛化可能であり、本発明の目的を満足させるものであれば特に限定されない。

#### 【0019】

本発明に用いられる炭素前駆体有機化合物（A）として具体的にはピッチ、ポ  
リアクリロニトリル、セルロール、ポリカルボジイミドが挙げられ、これらの中  
でピッチ、ポリアクリロニトリルが好ましい。

#### 【0020】

ピッチとは石炭や石油の蒸留残渣もしくは原料として得られる縮合多環芳香族  
炭化水素の混合物の事であり、通常無定形で光学的に等方性を示す（これを一般  
的に等方性ピッチという）。また一定の性状の等方性ピッチを不活性ガス雰囲気  
下で350～500℃に加熱すると、様々な経路を通して最終的には光学的に異  
方性を示す、ネマチック相のピッチ液晶を含むメソフェースピッチに転換されう  
る。またメソフェースピッチはベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料  
として製造される事もできる。メソフェースピッチはその特性より異方性ピッチ  
もしくは液晶ピッチと呼ばれる事もあり、本発明に用いられるピッチとしては一  
般に高強度、高弾性率の期待されるメソフェースピッチが好ましい。

#### 【0021】

上記炭素前駆体有機化合物（A）は熱可塑性樹脂100重量部に対し1～50  
重量部、好ましくは5～40重量部を使用しうる。炭素前駆体有機化合物（A）  
の使用量が50重量部以上であると所望の分散径を有する炭素繊維前駆体が得ら  
れず、1重量部以下であると目的とする極細炭素繊維を効率的に製造する事がで  
きない等の問題が生じるため好ましくない。

#### 【0022】

上記熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）の溶融混練装置としては公知

のものを必要に応じて用いる事ができ、例えば三軸押出機、二軸押出機、ミキシングロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記炭素前駆体有機化合物（A）を熱可塑性樹脂に良好にミクロ分散させるという目的から、同方向二軸押出機が好ましく使用される。溶融混練温度としては150℃～400℃、好ましくは180℃～350℃であり、また混練時間としては0.5～20分、好ましくは2～15分であり、また不活性ガス雰囲気下で溶融混練させる事が好ましい。上記範囲を逸脱すると良好に混練できないか、熱可塑性樹脂もしくは炭素前駆体有機化合物（A）が分解もしくは変性してしまうため好ましくないことがある。

#### 【0023】

本発明では上記熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）を溶融混練し、その後紡糸口金より溶融紡糸する事により複合繊維を得る。溶融紡糸する際の紡糸温度としては150℃～400℃、好ましくは180℃～350℃であり、紡糸引取り速度としては10m/分～2000m/分である事が好ましい。上記範囲を逸脱すると所望の炭素繊維前駆体を得られないため好ましくないことがある。

#### 【0024】

上記熱可塑性樹脂と炭素前駆体有機化合物（A）を溶融混練し、その後紡糸口金より溶融紡糸する際、溶融混練した後溶融状態のまま配管内を送液し紡糸口金より溶融紡糸する事が好ましく、溶融混練から紡糸口金吐出までの平均滞留時間は10分以内である事が好ましく、5分以内である事がさらに好ましい。

#### 【0025】

本発明の第二の工程は炭素繊維前駆体（B）中に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）を安定化处理した炭素繊維安定化前駆体（C）を得る。

#### 【0026】

炭素前駆体有機化合物（A）の安定化（不融化、又は耐炎化とも称する）は炭素化もしくは黒鉛化された極細炭素繊維を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、炭素前駆体有機化合物（A）が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。

#### 【0027】

安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知の方法で行う事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および炭素前駆体有機化合物（A）への吸着性の点から、また炭素前駆体有機化合物（A）を低温で速やかに不融化させようという点から酸素および／または酸素ガスを含む混合ガスである事が好ましい。

#### 【0028】

ガス気流下での安定化の具体的な方法としては、温度50～300℃、好ましくは80～250℃で、10時間以下、好ましくは5時間以下で所望のガス雰囲気の中で処理する事が好ましい。

#### 【0029】

また上記不融化により炭素繊維前駆体中に含まれる炭素前駆体有機化合物（A）の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が400℃以上となる事が好ましく、500℃以上である事がさらに好ましい。

#### 【0030】

本発明の第三の工程は炭素繊維安定化前駆体（C）に含まれる熱可塑性樹脂を除去するものであり、熱可塑性樹脂の除去方法としては特に限定はされないが、熱分解もしくは溶媒による溶解により達成される事が好ましく、いずれの方法を取るかは使用する熱可塑性樹脂により決まる。熱分解の条件としては使用される熱可塑性樹脂によって異なるが、酸素を含むガス雰囲気中で400℃以上、このましくは500℃以上で処理する事が好ましい。また溶媒溶解の条件としても使用される熱可塑性樹脂によって異なり、より溶解性の高い溶媒を使用する事が好ましい。例えばポリカーボネートにおいては塩化メチレンやテトラヒドロフランであり、ポリエチレンにおいてはデカリンやトルエンなどが好ましく使用される。

#### 【0031】

本発明の第四の工程は熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体（D）を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造するものである。得られる極細炭素繊維の

繊維径としては $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であり、 $0.001\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ である事が好ましい。

#### 【0032】

安定化された炭素繊維安定化前駆体 (D) の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行う事ができる。この工程は不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。使用される不活性ガスとしては酸素濃度が $100\text{ppm}$ 以下、好ましくは $10\text{ppm}$ 以下であり、水分濃度が $100\text{ppm}$ 以下の窒素、アルゴン等があげられる。またこの工程は高温処理により行うことが好ましく、温度は $500^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $800^{\circ}\text{C}\sim 2600^{\circ}\text{C}$ である。

#### (炭素繊維)

本発明では繊維径 $0.001\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の炭素繊維を提供する。該炭素繊維は熱可塑性樹脂 $100$ 重量部と、ピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A)  $1\sim 50$ 重量部との炭素繊維前駆体 (B) を安定化した後、熱可塑性樹脂を除去して炭素化もしくは黒鉛化することにより得られるが、詳細はこれまでの記載内容より明らかとなろう。このとき炭素前駆体有機化合物 (A) がメソフェースピッチ、ポリアクリロニトリルのいずれかである事がより好ましい。

#### 【0033】

#### 【発明の効果】

本発明により極細炭素繊維を安価にかつ効率的に製造する方法を提供する事ができる。これは従来からの混練紡糸技術と炭素繊維製造技術を融合した画期的な手法であり、従来方法では得られなかった機械強度に優れる極細炭素繊維を安価にかつ効率的に提供する事ができる。

#### 【0034】

また本発明の極細炭素繊維は引張り強度や引張り弾性率などの機械強度に優れている。

#### 【0035】

#### 【実施例】

以下に本発明の実施例を述べる。尚、以下に記載される内容により本発明が限定されるものではない。

#### 【0036】

(分散径、繊維径の測定方法)

走査電子顕微鏡 S-2400 (日立製作所) もしくは光学顕微鏡 E-600 (NIKON) にて測定を実施した。

#### 【0037】

(強度、弾性率の測定方法)

テンシロン RTC-1225A (A&D/オリエンテック) にて測定を実施した。

#### 【0038】

(軟化点の測定方法)

微量融点測定装置にて測定を実施した。

#### 【0039】

[実施例 1]

##### (1) 炭素繊維前駆体の製造

熱可塑性樹脂として高密度ポリエチレン (住友化学社製) 1.00 重量部と炭素前駆体有機化合物としてメソフェースピッチ AR-HP (三菱ガス化学社製) 1.0 重量部を二軸押出機 (日本製鋼所 TEX-30、L/D=42、バレル温度 290℃、窒素気流下) にて熔融混練し、熔融状態のままギアポンプで送液し紡糸口金より紡糸し炭素繊維前駆体を得た。炭素繊維前駆体の繊維径は 20  $\mu\text{m}$  であり、断面における AR-HP の分散径はすべて 10  $\mu\text{m}$  以下であった。

#### 【0040】

##### (2) 炭素繊維安定化前駆体の製造

炭素繊維前駆体 1.00 重量部と沃素 5 重量部を耐圧ガラス容器に入れ、150℃、5 時間保持した。

得られた炭素繊維安定化前駆体に含まれる高密度ポリエチレンを熱トルエンにより溶媒除去し、AR-HP の軟化点を調べたところ 500℃ 以上であった。

#### 【0041】

## (3) 炭素繊維の製造

炭素繊維安定化前駆体を徐々に 500℃まで昇温し、高密度ポリエチレンの除去を行った。その後窒素雰囲気中で 1500℃まで昇温し 30分保持し、AR-HP の炭素化を行った。得られた極細炭素繊維の繊維径は 0.01  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$  の範囲であり、本発明の目的とする炭素繊維を得る事ができた。繊維径 1  $\mu\text{m}$  の極細炭素繊維について強度、弾性率を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【0042】

## [比較例 1]

炭素前駆体としてフェノール樹脂 100 重量部と高密度ポリエチレン 100 重量部を二軸押出機にて熔融混練し、熔融状態のままギアポンプで送液し紡糸口金より紡糸し炭素繊維前駆体を得た。得られた炭素繊維前駆体を塩酸-ホルムアルデヒド水溶液（塩酸 18 wt %、ホルムアルデヒド 10 wt %）中に浸漬し炭素繊維安定化前駆体を得た。次に窒素気流中、600℃、10 分の条件で炭素化し、ポリエチレンを除去しフェノール系極細炭素繊維を得た。繊維径 1  $\mu\text{m}$  の極細炭素繊維について強度、弾性率を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【0043】

## [比較例 2]

AR-HP のみを実施例 1 の炭素繊維前駆体と同様の方法で紡糸し、AR-HP のみの繊維を得た。

## 【0044】

これを実施例 1 と同様の条件にて安定化および黒鉛化を行い、繊維径 15  $\mu\text{m}$  の炭素繊維を得た。結果を表 1 に示す。

## 【0045】

【表1】

	繊維径 ( $\mu\text{m}$ )	引張り強度 (Mpa)	引張り弾性率 (Gpa)
実施例 1	1	2500	300
比較例 1	1	700	25
比較例 2	15	2000	200

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 炭素繊維、より好ましくは極細炭素繊維を効率的に製造する方法、および機械物性に優れる繊維径  $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$  の極細炭素繊維を提供する。

【解決手段】 1) 熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、ピッチ、ポリアクリロニトリル、セルロース、およびポリカルボジイミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素前駆体有機化合物 (A) 1~50 重量部を混合した後、紡糸する事により炭素繊維前駆体 (B) を製造する工程 (1)

2) 炭素繊維前駆体 (B) に含まれる炭素前駆体有機化合物 (A) を安定化处理し炭素繊維安定化前駆体 (C) を製造する工程 (2)

3) 炭素繊維安定化前駆体 (C) に含まれる熱可塑性樹脂を除去する工程 (3)

4) 熱可塑性樹脂を除いた炭素繊維安定化前駆体 (D) を炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造する工程 (4)

からなる炭素繊維の製造方法。

【選択図】 なし



出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日  
[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

住 所  
氏 名

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
帝人株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**